


**MOLTEN SALT ELECTROLYTE AND ELECTROLYTIC CAPACITOR****Publication number:** JP5101983 (A)**Also published as:****Publication date:** 1993-04-23 JP3163682 (B2)**Inventor(s):** NITTA YUKIHIRO; SHIMAMOTO HIDEKI**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- international:** *H01G9/035; H01G9/02; H01G9/022; H01G9/02; (IPC1-7): H01G9/02***- European:****Application number:** JP19910257552 19911004**Priority number(s):** JP19910257552 19911004**Abstract of JP 5101983 (A)**

**PURPOSE:** To provide a molten salt electrolyte for driving an electrolytic capacitor which is capable of improving the deterioration of an electrolytic capacitor induced by the use of an electrolytic solution and using the electrolytic capacitor at a higher temperature and enhancing its reliability and lifetime as well and supply an electrolytic capacitor which adopts the electrolyte. **CONSTITUTION:** Carboxylate is mixed with carboxylic acid without using a solvent so as to produce a molten state, thereby constituting a molten salt electrolyte for driving an electrolytic capacitor. This electrolyte is interposed between an anode foil and a cathode foil individual or with a separator, thereby constituting a capacitor device.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-101983

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/02	3 1 1	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-257552	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月4日	(72)発明者	新田 幸弘 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	島本 秀樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質およびそれを用いた電解コンデンサ

(57)【要約】

【目的】 電解液を使用しているために生じる電解コンデンサの特性の劣化を改善し、電解コンデンサのより高温での使用を可能にすると共に、その寿命および信頼性を向上させることができる電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質およびそれを用いた電解コンデンサを提供することを目的とする。

【構成】 溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にした電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質を構成すると共に、この電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質を単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極箔との間に介在させてコンデンサ素子を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にした電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項2】カルボン酸塩が第四級アンモニウム塩である請求項1記載の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項3】カルボン酸塩が第四級ホスホニウム塩である請求項1記載の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項4】カルボン酸塩が共役二重結合を有する複素環カチオンもしくは共役二重結合を有する縮合複素環カチオンである請求項1記載の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項5】カルボン酸塩を構成する酸成分と、それに混合するカルボン酸の組成が等しい請求項1～4のいずれかに記載の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項6】カルボン酸塩の含有量が50～95重量%である請求項1～5のいずれかに記載の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質。

【請求項7】溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にした熔融塩形電解質を用い、これを単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極箔との間に介在させてコンデンサ素子を構成した電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、従来の溶媒に電解質塩を溶解した電解コンデンサ駆動用電解液の替わりに用いられる電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質およびそれを

## 【0002】

【従来の技術】一般に電解コンデンサにおける導電性を有する駆動用電解液は、実質上陰極として作用し、陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目を果たしている。電解液にはエチレングリコールやγ-ブチロラクトンなどの有機溶媒に有機酸や無機酸またはそれらの塩を電解質として溶解した液状ペーストが用いられており、そして芳香族カルボン酸の第四級アンモニウム塩を電解質とした電解液（特公平3-8092号公報）、カルボン酸の第四級ホスホニウム塩を電解質とした電解液（特開昭62-272512号公報）などが知られているが、これらはいずれも溶媒に電解質を溶解した電解液である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような電解液を用いた電解コンデンサは、高温になると電解液中の有機溶媒成分が気化して外装ケースの内圧を上昇させ、やがて溶媒蒸気は封口体を透過して外部へ逸散してしまう。この有機溶媒の逸散による電解液量の減

少に伴い、静電容量の低下や損失角の正接（ $\tan \delta$ ）の増大が生じ、最後には蒸発乾固してコンデンサとして作動しなくなるといった問題点を有していた。さらに電解液自身は、高温雰囲気では電解質イオンと溶媒分子が反応するため、電気伝導性が徐々に低下し、 $\tan \delta$ が増大するといった問題点も有していた。すなわち、従来の技術ではその原理上、電解コンデンサを電解液溶媒の沸点近くの温度で使用することは極めて困難であった。

【0004】本発明は上記した従来の問題点を解決するもので、電解液を使用しているために生じる電解コンデンサ特性の劣化を改善し、電解コンデンサのより高温での使用を可能とすると共に、その寿命および信頼性を向上させることができる電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質およびそれを用いた電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質は、溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にしたものである。

【0006】また本発明の電解コンデンサは、溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にした熔融塩形電解質を用い、これを単独もしくはセパレータと共に陽極箔と陰極箔との間に介在させてコンデンサ素子を構成したものである。

## 【0007】

【作用】上記した本発明の熔融塩形電解質は溶媒分子等の揮発性成分を含んでいないため、高温中で長時間使用しても電解質成分が封口体を透過して外部へ逸散したり、電解質イオンが溶媒分子と反応することはない。従って、高温中で長時間使用しても電解質量の減少や電導度の低下による容量減少や $\tan \delta$ の増大はほとんど生じない。

【0008】また本発明の熔融塩形電解質を用いた電解コンデンサは、揮発性成分を外装ケースの内部に含んでいないため、外装ケース内の圧力上昇は少なく、その結果、外装ケースが変形したり安全弁が開弁する事も少ない。

【0009】さらに熔融塩形電解質の分解温度は、エチレングリコールやγ-ブチロラクトン等の有機溶媒の沸点よりも高いため、これを用いた電解コンデンサは従来の電解液を用いた電解コンデンサと比較して、より高い温度での使用が可能となる。

【0010】このように電解液の替わりに熔融塩形電解質を使用することにより、電解コンデンサの使用温度上限や寿命、信頼性を著しく向上させることができる。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明における電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質の実施例について説明する。

【0012】本発明の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電

解質の基本は、溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にしたものである。

【0013】本発明に用いられるカルボン酸塩の酸成分ならびにこれに混合するカルボン酸の例としては、ポリカルボン酸（2～4価）；脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、1，6-デカンジカルボン酸、5，6-デカンジカルボン酸；不飽和ポリカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イコタン酸〕；芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸；脂環式ポリカルボン酸、例えばテトロヒドロフタル酸（シクロヘキサン-1，2-ジカルボン酸等）、ヘキサヒドロフタル酸；これらのポリカルボン酸のアルキル（炭素数1～3）もしくはニトロ置換体、例えばシトロン酸、ジメチルマレイン酸、ニトロフタル酸（3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸）；および硫黄含有ポリカルボン酸、例えばチオプロピオン酸；モノカルボン酸；脂肪族モノカルボン酸（炭素数1～30）〔飽和モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸；不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸〕；芳香族モノカルボン酸、例えば安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸；オキシカルボン酸、例えばサリチル酸、マンデル酸、レゾルシル酸が例として挙げられる。これらのうちで好ましいのは、マレイン酸、シトラコン酸、フタル酸、アジピン酸、安息香酸である。

【0014】本発明における第四級アンモニウム塩としては、テトラアルキル（アルキル基の炭素数は1～12）アンモニウム塩、例えばテトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、メチルトリエチルアンモニウム塩；アリール（フェニルなど）トリアルキルアンモニウム塩、例えばフェニルトリメチルアンモニウム塩、フェニルトリエチルアンモニウム塩；シクロアルキル（シクロヘキシルなど）トリアルキルアンモニウム塩、例えばシクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、シクロヘキシルトリエチルアンモニウム塩；アラルキル（ベンジルなど）トリアルキルアンモニウム塩、例えばベンジルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩が例として挙げられる。

【0015】本発明における第四級ホスホニウム塩としては、テトラアルキル（アルキル基の炭素数は1～12）ホスホニウム塩、例えばテトラメチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラプロピルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、メチルトリエチルホスホニウム塩；アリール（フェニルなど）トリ

アルキルホスホニウム塩、例えばフェニルトリメチルホスホニウム塩、フェニルトリエチルホスホニウム塩；シクロアルキル（シクロヘキシルなど）トリアルキルホスホニウム塩、例えばシクロヘキシルトリメチルホスホニウム塩、シクロヘキシルトリエチルホスホニウム塩；アラルキル（ベンジルなど）トリアルキルホスホニウム塩、例えばベンジルトリメチルホスホニウム塩、ベンジルトリエチルホスホニウム塩が例として挙げられる。

【0016】本発明における共役二重結合を有する複素環カルボン酸塩としては、ピロール、ピリジン、イミダゾール、およびこれらのアルキル置換化合物をカチオン成分とするものが挙げられる。

【0017】具体的には、ピリジニウム塩；例えば、1-メチルピリジニウム塩、1-エチルピリジニウム塩、1-プロピルピリジニウム塩、1-ブチルピリジニウム塩、1，2-ジメチルピリジニウム塩、1，3-ジメチルピリジニウム塩、1，4-ジメチルピリジニウム塩、1-メチル-2-エチルピリジニウム塩

イミダゾリウム塩；例えば、1，3-ジメチルイミダゾリウム塩、1，3-ジエチルイミダゾリウム塩、1，3-ジプロピルイミダゾリウム塩、1，3-ジブチルイミダゾリウム塩、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム塩、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム塩、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム塩が挙げられる。

【0018】本発明の共役二重結合を有する縮合複素環カルボン酸塩としてはキノリン、ベンゾイミダゾール、ジアザビシクロアルケンおよびこれらのアルキル置換化合物をカチオン成分とするものが挙げられる。

【0019】具体的には、キノリニウム塩；例えば、1-メチルキノリニウム塩、1-エチルキノリニウム塩、1-プロピルキノリニウム塩、1-ブチルキノリニウム塩、1，2-ジメチルキノリニウム塩、1，3-ジメチルキノリニウム塩、1，4-ジメチルキノリニウム塩、1-メチル-2-エチルキノリニウム塩

ベンゾイミダゾリウム塩；例えば、1，3-ジメチルベンゾイミダゾリウム塩、1，3-ジエチルベンゾイミダゾリウム塩、1，3-ジプロピルベンゾイミダゾリウム塩、1，3-ジブチルベンゾイミダゾリウム塩、1-メチル-3-エチルベンゾイミダゾリウム塩

ジアザビシクロアルケン塩；例えば、1，5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノネン-5や1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデセン-7の塩が挙げられる。

【0020】本発明に用いる熔融塩形電解質は常温（25℃）で液状、もしくはゲル状、あるいはゼリー状であることが望ましいが、いずれの相状態でも電気伝導性を有し、かつ陽極箔上の欠陥部分に作用して酸化皮膜を形成する能力を有するものであれば良い。

【0021】また、本発明に用いる熔融塩形電解質は、カルボン酸塩を構成する酸成分と、それに混合するカルボン酸の組成・構造は同じであることが望ましいが、組

成・構造の異なる2種類以上のカルボン酸塩やカルボン酸を混合しても良い。この時、熔融塩形電解質中のカルボン酸塩の含有量は50～95重量%であることが望ましい。この範囲以上では、常温で液状の組成物が得られず、またこの範囲以下では十分な電気伝導性が得られない。

【0022】さらに電蝕防止、漏れ電流の低減、水素ガス吸収の目的で種々の添加剤、例えば、リン酸誘導体、ニトロベンゼン誘導体を添加することができる。

【0023】本発明の熔融塩形電解質は基本的には溶媒成分を含まないが、電解質塩を合成または精製する際に混入する反応溶媒や水分などが微量に存在してもかまわ

ない。むしろ1重量%以下の水分や溶媒の混入であれば、電気伝導性が向上するため望ましい場合もある。

【0024】次に、本発明における電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0025】(表1)は、本発明の実施例1～11と、エチレングリコールやγ-ブチロラク톤に電解質を溶解した従来例1～3の具体的な電解質組成と常温での相状態を示したものである。なお、各例中の数字は混合割合を重量基準で示したものである。

【0026】

【表1】

	電 解 質 組 成 (wt%)			水分量 (wt%)	相 状 態
	溶 媒	カ ル ボ ン 酸 塩	カ ル ボ ン 酸		
実 施 例 1	無し	マレイン酸テトラエチルアミンモニウム (80)	マレイン酸 (20)	0.22	液 状
実 施 例 2	無し	マレイン酸テトラエチルアミンモニウム (90)	マレイン酸 (10)	0.51	ゲル 状
実 施 例 3	無し	安息香酸テトラエチルアミンモニウム (80)	安息香酸 (20)	0.22	液 状
実 施 例 4	無し	安息香酸テトラエチルアミンモニウム (80)	安息香酸 (10) マレイン酸 (10)	0.45	液 状
実 施 例 5	無し	安息香酸テトラエチルアミンモニウム (80)	安息香酸 (20)	0.30	液 状
実 施 例 6	無し	マレイン酸テトラエチルホスホニウム (60)	マレイン酸 (40)	0.37	ゲル 状
実 施 例 7	無し	アジピン酸テトラエチルホスホニウム (85)	アジピン酸 (15)	0.26	液 状
実 施 例 8	無し	マレイン酸1-エチルピリジニウム (80)	マレイン酸 (20)	0.40	液 状
実 施 例 9	無し	フタル酸1,3-ジエチルイミダゾリウム (75)	フタル酸 (15)	0.29	ゲル 状
実 施 例 10	無し	シトラコン酸1,3-ジメチルキノリニウム (80)	シトラコン酸 (20)	0.29	液 状
実 施 例 11	無し	安息香酸メチルトリエチルアミンモニウム (40) 安息香酸メチルトリエチルホスホニウム (40)	安息香酸 (20)	0.38	液 状

	電 解 質 組 成 (wt%)		水分量 (wt%)	相 状 態
	溶 媒	カ ル ボ ン 酸 塩		
従 来 例 1	エチレングリコール (85)	アジピン酸アミンモニウム (15)	0.23	液 状
従 来 例 2	γ-ブチロラクトン (80)	マレイン酸テトラエチルアミンモニウム (20)	0.16	液 状
従 来 例 3	γ-ブチロラクトン (80)	フタル酸テトラエチルアミンモニウム (20)	0.30	液 状

【0027】(表2)は(表1)に示した本発明の実施例1～11の溶融塩形電解質と従来例1～3の電解液を用いて、定格電圧10V-静電容量220μFの巻き取り型アルミニウム電解コンデンサを試作し、これらに定格電圧を印加し125℃で2000時間の高温負荷試験

40 を行った結果を示したものである。なお、試験数は各例とも10個とし、その特性は10個の電解コンデンサの平均値で示した。

【0028】

【表2】

	初 期 特 性		125℃-2000Hr後の特性	
	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta$ (-)	容量変化率(%)	$\tan \delta$ 変化率(%)
実施例 1	220	0.15	- 8	15
実施例 2	220	0.15	- 7	20
実施例 3	220	0.18	- 8	18
実施例 4	221	0.16	- 8	22
実施例 5	220	0.15	- 9	19
実施例 6	219	0.18	- 7	29
実施例 7	219	0.20	- 8	24
実施例 8	220	0.17	- 6	16
実施例 9	220	0.20	- 6	13
実施例 10	221	0.18	- 5	15
実施例 11	222	0.14	-10	18
従来例 1	220	0.19	-26	101
従来例 2	220	0.14	-45	222
従来例 3	219	0.16	-30	171

【0029】この(表2)から明らかなように、従来例1～3のコンデンサにおける125℃-2000時間後の特性は、初期特性に比べて容量の減少や $\tan \delta$ の増大が著しい。しかし、本発明の実施例1～11では、容量、 $\tan \delta$ 共にほとんど変化していない。この結果から明らかなように、本発明の熔融塩形電解質を用いて試作した電解コンデンサは、従来の電解液を用いた電解コンデンサと比較して、高温中でより安定な特性を示す。

【0030】(表3)は(表1)に示した本発明の実施

例1～11の熔融塩形電解質と従来例1～3の電解液を用いて、定格電圧10V-220 $\mu\text{F}$ の巻き取り型アルミニウム電解コンデンサを試作し、これらに定格電圧を印加し、175℃で500時間の高温負荷試験を行った結果を示したものである。なお、試験数は各例とも10個とし、その特性は10個の電解コンデンサの平均値で示した。

【0031】

【表3】

	初 期 特 性		175℃-500Hr後の特性	
	容量 (μF)	tan δ (-)	容量変化率(%)	tan δ変化率(%)
実施例 1	220	0.15	-25	77
実施例 2	220	0.15	-25	120
実施例 3	220	0.18	-26	129
実施例 4	221	0.16	-27	130
実施例 5	220	0.15	-31	119
実施例 6	219	0.18	-30	177
実施例 7	219	0.20	-35	170
実施例 8	220	0.17	-20	122
実施例 9	220	0.20	-17	50
実施例 10	221	0.18	-25	55
実施例 11	222	0.14	-50	146
従来例 1	220	0.19	開弁、容量抜け(10個)	
従来例 2	220	0.14	開弁、容量抜け(10個)	
従来例 3	219	0.16	開弁、容量抜け(10個)	

【0032】この(表3)から明かなように、従来例 1~3では、各例で10個全部が開弁した。また試験後のコンデンサ素子も蒸発乾固していた。しかし、本発明の実施例1~11においては、175℃といった高温中でも正常に作動していた。従って、本発明の熔融塩形電解質を用いた電解コンデンサは、従来の電解液を使用した電解コンデンサよりも使用温度上限が高いことは明らかである。

#### 【0033】

【発明の効果】以上のように本発明の電解コンデンサ駆動用熔融塩形電解質は、溶媒を用いずに、カルボン酸塩とカルボン酸を混合して熔融状態にしたもので、この熔融塩形電解質を用いた電解コンデンサは、有機溶媒や水といった揮発性成分を含んでいないため、電解液を用いた電解コンデンサと比較して外装ケース内の圧力上昇は少なく、その結果、外装ケースの変形や安全弁の開弁も少なくなるものである。

【0034】また熔融塩形電解質は溶媒分子を含んでいないため、高温中に長時間曝されても、電解質成分が溶

媒分子と反応することもなく、従って、高温中で使用しても電解質量の減少や電気伝導性の低下による容量減少やtan δの増大はほとんど生じないものである。

【0035】さらに熔融塩形電解質の分解温度は、エチレングリコールやγ-ブチロラクトン等の有機溶媒の沸点よりも高いため、これを用いた電解コンデンサは、従来の電解液を用いた電解コンデンサと比較してより高い温度での使用が可能となる等、電解コンデンサの使用温度上限や寿命、信頼性を著しく向上させることができるものである。

【0036】そして本発明の熔融塩形電解質は常温で液体であるため、低温範囲で電気伝導性が著しく損なわれることもなく、低温特性の良好な電解コンデンサを得ることができる。また常温で液体であるため、電解液の含浸方法と同じ方法によりコンデンサ素子へ直接含浸する事が可能であり、これにより、熔融塩形電解質を使用するために含浸工法を改めて変更する必要もないものである。